

J6 1061849

MAR 1986

FILE

TRADITIONAL ATTACHE
 10001 1'd

<p>86-122438/19 A93 (A14 A95) HIRA-04.09.84 HIRAOKA SHOKUSEN KK *J6 1061-849-A 04.09.84-JP-183789 (29.03.86) B32b-17/04 B32b-27/12 Non-flammable sheet - prepd. by melt-adhering fluoro-resin sheet to non flammable base fabric contg. textile C86-052245</p>	<p>A(4-E10, 9-A1, 11-B9A1, 12-S8C, 12-S8F)</p> <p>fabric (Turkish satin, METSUKU of 290 g/m²). The strength in the warp direction was 151.5 kg/3 cm, the peeling strength was 3.8 kg/3 cm, and the hydraulic pressure was more than 1000 mm H₂O. (8ppW132BLDwgNo0/0).</p>
<p>A flame-resistant sheet is prepd. by making a fluororesin sheet melt-adhere to at least one side of a flame-resistant base fabric consisting of a flame-resistant textile fabric.</p> <p>USE /ADVANTAGE This sheet is useful as a building material, an interior, and car, ship and aircraft materials of non-flammability, high staining and weathering resistance with improved productivity.</p> <p>PREFERRED The flame-resistant base fabric is a glass fibre fabric, The fluororesin film has a m.p. of below 280°C and/or a thick- ness of 5-2000μ and is pref. a tetrafluoroethylene hexafluoro- propylene copolymer or polychlorotrifluoroethylene.</p> <p>EXAMPLE A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl (m.pt. 310°C) film was overlapped and heat-pressed for adhesion to a glass base</p>	<p>J61061849-A</p>

© 1986 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-61849

⑮ Int.Cl.⁴B 32 B 17/04
27/12

識別記号

庁内整理番号

6122-4F
7112-4F

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月29日

審査請求 有 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 不燃性シート及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-183789

⑰ 出 願 昭59(1984)9月4日

⑱ 発 明 者 平 岡 義 次 武蔵野市吉祥寺本町3-20-15

⑲ 発 明 者 大 林 勉 東京都葛飾区金町1-6番1-1215号

⑳ 出 願 人 平岡織染株式会社 東京都荒川区荒川3丁目20番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

不燃性シート及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 不燃性繊維布帛よりなる不燃性基布の少なくとも一面上に弗素系樹脂フィルムを熔融貼着してなる不燃性シート。

2. 不燃性基布がガラス繊維布帛からなる特許請求の範囲第1項記載のシート。

3. 弗素系樹脂フィルムの貼着が不燃性基布の両面になされている特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のシート。

4. 弗素系樹脂フィルムの融点が280℃以下である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のシート。

5. 弗素系樹脂フィルムの融点が250℃以下である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のシート。

6. 弗素系樹脂フィルムの貼着が接着性物質層を介してなされている特許請求の範囲第1項～第

5項のいずれかに記載のシート。

7. 弗素系樹脂フィルム層の厚さが5～2000μmである特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のシート。

8. 不燃性繊維布帛よりなる不燃性基布の少なくとも一面上に弗素系樹脂フィルムの少なくとも貼着面を熔融し、接着性物質層を介して又はこれを介することなく、貼着一体化させることを特徴とする不燃性シートの製造方法。

9. 不燃性基布の接着面が予め弗素系樹脂フィルムの熔融温度に加熱される特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. 弗素系樹脂フィルムの貼着が不燃性基布の両面になされる特許請求の範囲第8項又は第9項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、不燃、又は難燃性にすぐれ、かつ防汚・耐候性にすぐれたシート材料に関するものである。

従来の技術

近年、建築材料、内装材料、車輛・船舶および航空機などの部材として種々の合成樹脂を含むシート材料が用いられている。これらの合成樹脂は火災等により燃焼したとき多量の有害又は有毒ガスや、煙を発生するという欠点を有している。例えば、上記のシート材料としてポリ塩化ビニル樹脂を含むものが多量に用いられており、このようなシート材料の不燃化又は難燃化について種々の提案がなされている。

例えば特公昭55-4852号には、シート材料基布に塗布されるべきポリ塩化ビニル樹脂に、ホウ酸塩、亜鉛化合物、又は鉄化合物と、水酸化アルミニウム、又は硫酸バリウムを添加することが提案されているが、その結果は、まだ充分満足できるものではない。

特公昭53-13505号、特公昭51-37397号、および特開昭54-68470号などには、不燃化樹脂としてシリコン樹脂を用いることが提案されている。これらの場合、不燃化又は難燃化の効果はかなり高

いものであるが、このようなシリコン樹脂により被覆されたシート材料は、例えばテント用シートとして屋外において使用される場合、その使用中に著しく汚れ易く、かつ、このシリコン樹脂被覆層は、その表面が柔らかく、脆いため、種々の固体ゴミ粉末などが附着、侵入して埋没したり、或いはこの被覆層を剝離したりする欠点がある。

そこで最近ガラス繊維基布に P.T.F.E. (ポリテトラフロロエチレン) をコーティングした不燃テント膜材料が開発され、使用されている。然し、P.T.F.E. はフィルム成型ができないため、例えばディスパージョンとして温度 60%、粘度 20 センチポイズのものを浸漬し、高温 (約 400℃ 更には 350℃ ~ 500℃) で焼成コーティングすることにより製造されている。そして、このような浸漬や高温焼成を行うので加工速度も焼く 30 cm/min と遅く、また一度に十分な被覆厚みを形成すると被覆面におけるタレ、泥状亀裂、発泡などを生じ、被覆のヒビ割れを起こす等性能上のマイナス面もあり、2 回以上数回この操作を繰り返すので加工

上も問題であった。また、このように加工時に高温をかけるので不燃シート材の強力面からもマイナスとなり、また接着力も好ましくない結果を招来するものであった。

発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、これらの欠点を解消することについて検討し、弗素系樹脂フィルムを先に形成しておき、これを熔融しつつ不燃性基布に貼着すれば、これらの欠点を解消し、効果的であることを見出した。更に検討の結果、接着力 (剝離強力)、強力を保持するためには、特に高温加工熱による基布の劣化を少なくし強力を保持するためには、弗素系樹脂フィルムの融点を 280℃ 以下、好ましくは 250℃ 以下に選定し、処理温度を少なくとも 300℃ 以下、好ましくは 270℃ 以下にすれば、不燃性基布、例えば、ガラス基布の強力低下もなく、フィルム劣化もなく、また特に接着性物質を介して貼着する場合には接着性物質の効果を減殺することなく十分な好ましい接着力を与えることを見出して、本発明を完成したものである。

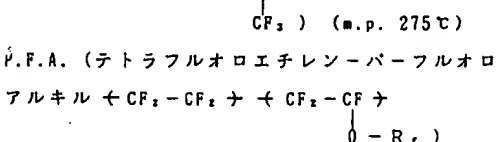
問題点を解決するための手段

本発明によれば即ち不燃性シートが提供されるのであって、このシートは不燃性繊維布帛よりなる不燃性基布の少なくとも一面上に弗素系樹脂フィルムを熔融貼着してなるものである。

更に本発明を詳細に説明すると、本発明のシート材料に用いられる不燃性基布は不燃性繊維布帛よりなるものであって、このような布帛としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、金属繊維および、又は、その他の無機不燃性繊維からなる編織物又は不織布を用いることができる。基布用ガラス繊維布帛としては、被覆層との接着性および柔軟性、耐水性などを良好にするために、焼却減量が 1.5% 以下、クロスカバーファクターが 25~35 のものが好ましく、また 50 kg/25mm 以上、特に 200 kg/25mm 以上の経・緯方向引張り強度、および 100 g/m² 以上、特に 200~900 g/m² の目付を有するものが好ましい。ガラス繊維の種類、単繊維の太さ等は特に限定するものではないが、一般には太さ約 2~10 μm、特に 3 μm 程度のベーターヤーンと

称されるものが實用される。

本発明に使用される弗素系樹脂はフィルム形成性があり、熱熔融貼着ができるものであれば差し支えなく、あらゆる弗素含有樹脂を使用することができ、一例を上げれば、F.E.P. (テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体



等が使用できるが、後に述べる理由により m.p. 250℃以下の弗素系樹脂フィルム、例えば P.C.T.F.E. (ポリクロロトリフルオロエチレン + $\text{CCl}_2\text{F} - \text{CF}_2$) (m.p. 215℃)、P.V.D.F. (ポリビニリデンフルオライド + $\text{CF}_2 - \text{CH}_2$) (m.p. 165~180℃)、P.V.F. (ポリビニルフルオライド + $\text{CHF} - \text{CH}_2$) (m.p. 200~210℃)、E.C.T.F.E. (クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体 + $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ + $\text{CCl}_2\text{F} - \text{CF}_2$)

メチルオキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、多官能価アミノシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランがあるが、その他公知のものを選択することもできる。また、接着性物質として本来の皮膜形成を目的とするのではなく、接着剤として公知の物質を介在させることもできる。例えば、アミノ基、イミノ基、エチレンイミン残基、アルキレンジアミン残基を含むアクリレート、アジリジニル基を含有するアクリレート、アミノエステル変性ビニル重合体-芳香族エポキシ接着剤、アミノ窒素含有メタクリレート重合体、その他の接着剤を併用してもよい。このような接着性物質を介在させる場合、加工温度が 300~350℃乃至は 400℃以上になると、これらの物質の特性が失われ、接着剤としての効力を失うので、ガラス基布基材は温度 300℃以下で、従って弗素系樹脂フィルムも温度 280℃以下、更には 250℃付近以下で熔融可能なものを選択すると更に好ましい結果を与える。

本発明の弗素系樹脂フィルムの貼着は片面に行

(m.p. 245℃) 等があり、この他にも選定し得る。このようなフィルムの少なくとも片面を熔融状態でガラス基布に貼着する。この場合ガラス基布を加熱しなくとも、フィルムの少なくとも片面の貼着面を十分熔融しておけば貼着可能である。しかし、熔融樹脂をガラス基布の繊維間に好ましく熔融流動させて接着を強固にするためには、ガラス基布を前もって加温してできれば熔融温度に加温しておくより好ましい。その温度としては、融点の 50℃以上の温度が好ましいが、必要以上に高くしすぎることは好ましくない。

ガラス基布への弗素系樹脂フィルムの貼着は、中間に接着物質を介在させなくとも達成できるけれども、接着及び耐久性を向上させる目的では、接着性物質を介在させるのが良い。この場合、この物質の使用目的は接着力の向上であり、接着力の向上を図る以上に特に厚く介在させる必要はない。接着性物質としては、例えば、ガラス繊維の表面処理剤として使用されるシランカップリング剤、例えば、γ-メタクリルオキシプロピルトリ

ともよいが、ガラス基布の脆さ、欠損性、耐摩耗性の低さ等を補填するためには両面に貼着するのが好ましく、使用状況によっては両面貼着が必須の条件になる。この場合、他の片面には要求される性能により、天然ゴム、ネオプレンゴム、クロロプレンゴム、シリコンゴム、ハイバロンその他の合成ゴム、又は PCV 樹脂、エチレン-酢酸ビニルコポリマー (EVA) 樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂その他の合成樹脂を用いることができる。この場合、これらの樹脂が難燃化されていると更に好ましい。

弗素系樹脂フィルムの貼着の状態は、ガラス基布全体に樹脂を含ませるのではなく、層を形成している状態であるのが好ましい。弗素系樹脂フィルムと基布との関係については、基布表面には弗素系樹脂フィルムの熔融樹脂が喰い込んで接着しているが、基布全体には浸透していないような状態にあるのが、硬さ、柔軟性、取り扱い易さの点から好ましい。しかし、樹脂が基布全体に浸透してい

ても差し支えない。また、不燃性基布上に貼着されている弗素系樹脂フィルムの厚さは5~2000 μ m、特に10~1500 μ mであるのが好ましい。

実施例

本発明は以上の如く構成、実施されるものであるが、以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

ガラス基布：

DE150 $\frac{1}{2}$ 3.3S
55 \times 51 トルコ朱子織
目付 290 g / m²

生機強力 経 180kg/3cm 緯 167kg/3cm
を用い、この基布を接着性物質で処理しないもの（試料Ⅰ）、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（Union Carbide Corp. 製、商品名 A-174）0.5 重量%を付着させたもの（試料Ⅱ）、及びソニー・ケミカル社製アクリル系接着剤 SC 462 を 30 g / m² 片面に塗布したもの（試料Ⅲ）を用意し、この試料の各々を 330℃に加熱し、

P.F.A. (m.p. 310℃) フィルム（厚さ50 μ m）を重ね合せて加熱加圧貼着して、複合体を作成した。このようにして得られた複合体の耐水圧は1000mm水柱を十分に越え好ましいものであり、不燃性膜材料として十分使用に耐えるものであった。これらのシートの物性を測定すると次の通りであった。

	強 力 (経方向kg/3cm)	剝離強力 (kg/3cm)
試料Ⅰ複合体	151.2	3.8
試料Ⅱ複合体	154.8	4.2
試料Ⅲ複合体	153.0	4.0

上表からも判る通り、強力は生機に較べ若干低下するが問題となる程ではなく、また差は殆どなく、接着力についても接着性物質による効果の差が特に認められる程のものではなかった。

実施例 2

実施例 1 で使用した 3 試料（試料Ⅰ、Ⅱ及びⅢ）に厚さ1.0mmのP.V.D.F.フィルム（m.p. 180℃）を、試料を各々 330℃、260℃に加熱し、重ね合

せて加熱加圧することにより、貼着一体化して複合体とした。得られた製品の耐水圧は1000mm水柱以上あり、不燃シート膜材として十分使用に耐えるものであったが、念のため性能を測定した結果は次の表の通りである。

以下余白

貼着温度 (条件)	330℃ (条件Ⅰ)			260℃ (条件Ⅱ)		
使用試料	I	Ⅱ	Ⅲ	I	Ⅱ	Ⅲ
強 力 (経方向kg/3cm)	152.1	155.7	153.9	179.8	181.2	180.4
剝離強力 (kg/3cm)	4.0	4.2	4.2	6.4	7.8	7.2
接着力耐久性	手揉み1000回で若干フィルムが浮いてくる	同 左	同 左	手揉み1000回で全く異常なし	同 左	同 左

上表からも判る通り、330℃の処理よりも260℃の処理の場合強力の保持率は良好であり、接着力耐久性は330℃に較べかなり良好な結果であり、330℃の場合接着性物質の効果は認め難かった。しかし、260℃の場合には明らかな効果を示し、より高度な性能を要求される場合(条件Ⅱ)に、より秀れた耐久性を発揮することが判る。

実施例3

実施例1で用意した試料Ⅰ、Ⅱ及びⅢに対し実施例2と同様の操作により片面にP.V.D.F.フィルムを貼着した製品及び試料Ⅲについては更に別の面に対しても更に実施例1と同様にして接着材を塗布してのち(試料Ⅲ')試料Ⅰ、Ⅱ及びⅢ'の両面にP.V.D.F.フィルムを実施例2と同様の操作により貼着した製品を製造した。この場合、全ての試料について不燃膜シート材として実用し得ることは当然であったが、両面にフィルムを貼着したものは片面にのみ貼着したものに較べガラス繊維によるチクチクする感触や折損、摩耗劣化並びに防汚性、耐候性などの物性面での向上も大きく、

より好ましい膜材を与えた。また、片面にP.V.Cおよびシリコン樹脂を被覆したものも作製したが、これらはいずれも柔軟性等を含めて更に良好な結果を与えた。

発明の効果

本発明は以上の如き構成を有するもので、弗素系樹脂の持つ耐候性、防汚性、防災性を十分に生かした不燃性シートを与えると共に、これらのシートの製造に際しても、従来からのP.T.F.E.のコーティング法の如き分解ガスによる公害性や加工スピード面からの非生産性等もなく、加工剤のタレ、泥状亀裂、発泡等のトラブルもなく、得られる膜は均質であり、より好ましい不燃性シートが簡単に得られることとなる。また、加工条件を選ぶことにより更に好ましい耐久性膜材を得ることができ、積層構造を更に選べばほぼ完璧に近い不燃膜材を得ることができ、本発明のシートの実用価値は極めて大なるものがある。

手続補正書(自発)

昭和59年10月17日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第183789号

2. 発明の名称

不燃性シート及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 平岡織染株式会社

4. 代理人

住所 〒105東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話504-0721

氏名 弁理士(6579) 青 木 朗
(外4名)

方式 (見)

(ウ) 明細書第15頁、12行目、「接着材」とあるを「接着剤」に補正する。

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(イ) 明細書第4頁、12行目、「温度60%」とあるを「濃度60%」に補正する。

(ロ) 明細書第4頁、16行目、「焼く」とあるを「約」に補正する。

(ハ) 明細書第4頁、17行目、「被覆厚み」とあるを「被膜厚み」に補正する。

(ニ) 明細書第4頁、19行目、「被覆」とあるを「被膜」に補正する。

(ホ) 明細書第10頁、7行目、「PCV樹脂、」とあるを「PVC樹脂、」に補正する。

(ヘ) 明細書第10頁、17行目、「フィル」とあるを「フィルム」に補正する。

(ト) 明細書第12頁、下から2行目、「1.0 m/m」とあるを「1.0 mm」に補正する。

(チ) 明細書第14頁、表中最下段、第2欄目、「1000回でて若干」とあるを「1000回で若干」に補正する。

手続補正書(自発)

昭和60年2月8日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第183789号

2. 発明の名称

不燃性シート及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 平岡織染株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721氏名 弁理士(6579) 青 木 朗
(外4名)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(イ) 明細書第6頁、10行目、「無機不燃性繊維からなる」とあるを「無機難燃性繊維例えば炭素繊維からなる」に補正します。

(ロ) 明細書第11頁、3行目の後に下記の記載を挿入します。

『本発明のシートはテープ状に形成されてもよいし、或は、シートをテープ状に切断したものでもよい。例えばこのテープ状物を電線やケーブル等の耐熱・難燃性を必要とする用途に被覆又は、巻きつけて使用することもできる。』

手続補正書（自発）

昭和60年7月11日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第183789号

2. 発明の名称

不燃性シート及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 平岡織染株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外4名)



5. 補正の対象

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正します。

(2) 明細書第6頁、5行目、「熔融貼着してなる」とあるを「貼着してなる」に補正します。

7. 添付書類の目録

補正特許請求の範囲

1通

2. 特許請求の範囲

1. 不燃性繊維布帛よりなる不燃性基布の少なくとも一面上に弗素系樹脂フィルムを貼着してなる不燃性シート。

2. 不燃性基布がガラス繊維布帛からなる特許請求の範囲第1項記載のシート。

3. 弗素系樹脂フィルムの貼着が不燃性基布の両面になされている特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のシート。

4. 弗素系樹脂フィルムの融点が280℃以下である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のシート。

5. 弗素系樹脂フィルムの融点が250℃以下である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のシート。

6. 弗素系樹脂フィルムの貼着が接着性物質層を介してなされている特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のシート。

7. 弗素系樹脂フィルム層の厚さが5～2000μmである特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに

に記載のシート。

8. 不燃性繊維布帛よりなる不燃性基布の少なくとも一面上に非素系樹脂フィルム of の少なくとも貼着面を熔融し、接着性物質層を介して又はこれを介することなく、貼着一体化させることを特徴とする不燃性シート of の製造方法。

9. 不燃性基布 of の接着面が予め非素系樹脂フィルム of の熔融温度に加熱される特許請求 of の範囲第 8 項記載 of の方法。

10. 非素系樹脂フィルム of の貼着が不燃性基布 of の両面になされる特許請求 of の範囲第 8 項又は第 9 項記載 of の方法。

PTO 01-2339

CY=JP DATE=19860329 KIND=A
PN=61-061849

NONFLAMMABLE SHEET AND THE PREPARATION METHOD THEREOF
[Funensei Shito Oyobi Sono Seizohoho]

Yoshitsugu Hiraoka, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. May 2001

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	61061849
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19860329
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	59183789
APPLICATION DATE	(22):	19840904
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	B32B 17/04, 27/12
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTORS	(72):	HIRAOKA, YOSHITSUGU; OBAYASHI, TSUTOMU
APPLICANT	(71):	HIRAOKA SHOKUSEN K.K.
TITLE	(54):	NONFLAMMABLE SHEET AND THE PREPARATION METHOD THEREOF
FOREIGN TITLE	[54A]:	Funensei Shito Oyobi Sono Seizohoho

1. Title

Nonflammable Sheet and the Preparation Method Thereof

2. Claims

1. Nonflammable sheet that is prepared by adhering fluororesin film onto one surface, at a minimum, of nonflammable base fabric comprised of nonflammable fiber cloth.

2. The nonflammable sheet stated in Claim 1, wherein the nonflammable base fabric is comprised of glass fiber cloth.

3. The nonflammable sheet stated in Claim 1 or 2, wherein the fluororesin film is adhered onto both surfaces of the nonflammable base fabric.

4. The nonflammable sheet stated in one of Claims 1 to 3, wherein the melting point of the fluororesin film is 280°C or below.

5. The nonflammable sheet stated in one of Claims 1 to 4, wherein the melting point of the fluororesin film is 250°C or below.

6. The nonflammable sheet stated in one of Claims 1 to 5, wherein the fluororesin film is adhered by means of a layer of an adhesive substance.

7. The nonflammable sheet stated in one of Claims 1 to 6, wherein the thickness of the fluororesin film layer is 5 to 2000 μm .

*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

8. A method of preparing nonflammable sheet that is comprised of a process of melting, at a minimum, the adhering side of fluororesin film and a process of adhering it onto, at a minimum, one surface of nonflammable base fabric comprised of nonflammable fiber cloth, with or without interposing a layer of an adhesive substance between them, so as to form them into one piece.

9. The method stated in Claim 8, wherein the adhering surface of the nonflammable base fabric is heated to the melting temperature of the fluororesin film beforehand.

10. The method stated in either Claim 8 or 9, wherein the fluororesin film is adhered to both surfaces of the nonflammable base fabric.

3. Detailed Explanation of the Invention

Field of Industrial Application

The present invention pertains to a sheet material that has excellent nonflammability or flame resistance as well as excellent stain resistance and weather resistance.

Prior Art

/270

In recent years, sheet materials containing various synthetic resins have been used as building material, interior material, components of vehicles, vessels, airplanes, and so forth. These synthetic resins have a shortcoming in that, when they are burnt by fire, etc., they produce a large volume of harmful or toxic gases or smoke. For example, sheet materials that contain poly(vinyl chloride) resin are widely used as the

aforesaid sheet materials, and various proposals have been made to make these sheet materials nonflammable or flame resistant.

Japanese Patent Published Examined Application No. 55-4852, for example, proposes a method that adds a borate, zinc compound, or iron compound and aluminum hydroxide or barium sulfate to a poly(vinyl chloride) resin to be applied to the base fabric of a sheet material. However, a satisfactory result cannot be obtained by this method.

Published Examined Application No. 53-13505 and No. 51-37397, Published Unexamined Application No. 54-68470, and so forth propose the use of a silicone resin as the nonflammable resin. These proposals can achieve a considerable effect in making sheet materials nonflammable or flame resistant, but this type of sheet material coated with a silicone resin is easily stained during use when, for example, used outdoors as a tent sheet, and, because this silicone resin coating layer has a soft and brittle surface, various solid dust particles adhere, enter, and bury themselves into the layer or cause this coating layer to peel off.

Recently, a nonflammable tent sheet material prepared by coating P.T.F.E. (polytetra fluoro ethylene) onto glass-fiber base fabric was developed and has been in use. However, because P.T.F.E. cannot be formed into film, this material is prepared by immersing the base fabric into P.T.F.E. in the form of dispersion having a concentration of 60 % and a viscosity of 20 centipoise and by baking it at a high temperature (approximately at 400°C or

at 350°C to 500°C.) Because of these steps of immersion and high-temperature baking, its processing speed is slow, approximately 30 cm/ min. Furthermore, if it is attempted to form a sufficient film thickness by one coating, the coating may run or cause mud-like [as transliterated] cracks, bubbles, etc., on the coated surface, which may cause the coating film to crack, thus affecting the quality of the resulting material negatively; therefore, this process is repeated one or more times, but this poses a problem in processing. As mentioned in the foregoing, a high temperature is applied during the processing, and this is disadvantageous from the standpoint of the sheet strength as well as the adhesion strength of the resulting nonflammable sheet material.

Problems that the Invention Intends to Solve

The present inventors studied to solve these problems and found that these problems could be solved by (preparing fluororesin film in advance and adhering it to nonflammable base fabric) while the film was being melted and that this method was effective. Through further study, they also learned that, in order to retain adhesion strength (peeling strength) and strength, particularly to retain strength by reducing the deterioration of base fabric caused by high-temperature processing heat, the melting point of the fluororesin film should be set to 280°C or below, preferably 250°C or below, and the processing temperature should be set to 300°C or below at the highest, preferably 270°C or below. As a result, a base fabric,

such as glass base fabric, does not lose its strength, the film does not deteriorate, and, particularly when the components are adhered by means of an adhesive substance, the adhesive does not lose its effect and exhibits good adhesion strength. Based on these findings, the present invention was achieved.

Means of Solving the Problems

The present invention provides a nonflammable sheet, and this sheet is prepared by adhering fluororesin film on, at a minimum, one surface of nonflammable base fabric comprised of nonflammable fiber cloth.

The following explains the present invention in further detail. (The nonflammable base fabric used for the sheet material of the present invention is comprised of nonflammable fiber cloth, and, as this cloth, knitted/woven cloth or non-woven cloth made of glass fiber, asbestos fiber, metal fiber and/or other inorganic flame-resistant fibers, such as carbon fiber, etc., can be used.) To achieve good adhesion to the coating layer, flexibility, water resistance, and so forth, it is preferable for the glass fiber cloth used as the base fabric to have a burning reduction of 1.5 % or less and a cross cover factor of 25 to 35, and it is also preferable for the cloth to have a tensile strength of 50 kg/25 mm or more, better yet, 200 kg/25 mm or more, in the warp and woof directions and an aerial density of 100 g/m² or more, better yet, 200 to 900 g/m². The type of glass fiber, single-fiber thickness, and the like are not limited in any way, but, generally speaking, what are called beta yarns

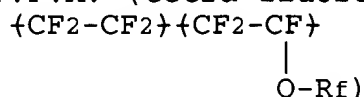
having a thickness of approximately 2 to 10 μm , particularly 3 μm or thereabouts, are preferably used.

/271

(The present invention can use any fluororesin as long as it can be formed into film and can be melted by heat and adhered,) and, (for example,) F.E.P. (tetra fluoro ethylene-hexa fluoro propylene copolymer



and P.F.A. (tetra fluoro ethylene-perfluoro alkyl



(melting point: 310°C) can be used. However, due to the reasons given later, fluororesin film having a melting point of 250°C or below is (preferable,) and some examples of this kind of fluororesin include P.C.T.F.E. (polychloro trifluoro ethylene $\text{-(CClF-CF}_2\text{)-}$ (melting point: 215°C), P.V.D.F. (polyvinylidene fluoride $\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)-}$ (melting point: 165 to 180°C), P.V.F. (polyvinyl fluoride $\text{-(CHF-CH}_2\text{)-}$ (melting point: 200 to 210°C), and E.C.T.F.E. (chloro trifluoro ethylene-ethylene copolymer $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-CClF-CF}_2\text{-}$ (melting point: 245°C). There are others that can be selected for this use. While one surface, at a minimum, of this kind of film is in a melted state, it is adhered to glass cloth. In this case, if the adhering side, at a minimum, of the film is melted well, it is possible to adhere it without heating the glass cloth. However, for the purpose of reinforcing the adhesion by causing the melted resin to flow

between the fibers of the glass base fabric in a desired manner, it is preferable to heat the glass base fabric beforehand, particularly to heat it to its melting temperature if possible. This temperature is preferably 50°C or more higher than the melting point, but it is not desirable to heat it to a temperature higher than necessary.

Although fluororesin film can be adhered to glass base fabric without interposing any adhesive substance between them, it is preferable to interpose an adhesive substance for improving adhesion and durability. In this case, the objective of using this substance is to improve adhesion strength, and it is not necessary to apply it any thicker than necessary to achieve the improvement of adhesion strength. Some examples of the adhesive substance include silane coupling agents that are used as a surface treating agent for glass fiber, some examples of said agents including γ -methacryloxy propyl trimethyloxy silane, γ -aminopropyl trimethoxy silane, polyfunctional aminosilane, and γ -mercapto propyl trimethoxy silane, and other known substances can be used. Furthermore, instead of forming a film, which is the original aim, with the adhesive substance, a substance known as an adhesive may be interposed. For example, acrylates that contain amino groups, imino groups, ethylene imine residues, or alkylene diamine residues; acrylates that contain aziridinyl groups; aminoester-modified vinyl polymer-aromatic epoxy adhesives; methacrylate copolymers containing aminonitrogen; or other adhesives may be used in combination. In the case of

interposing this kind of adhesive substance, a processing temperature of 300 to 350° or 400°C or higher causes the characteristics of this substance to be lost, and its effect as an adhesive will be lost; therefore, further desirable effects can be obtained by selecting a glass base fabric that can be melted at 300°C or below and, consequently, by selecting a fluororesin film that can be melted at 280°C or below, better yet, approximately 250°C or below.

The fluororesin film of the present invention can be adhered only to one surface of a glass base fabric, but, in order to make up for such shortcomings as brittleness of the glass base fabric, its tendency to chip, its low wear resistance, and the like, it is preferable to adhere it on both surfaces, and this double-surface adhesion may become essential depending on the conditions under which the sheet is used. In this case, for the other surface, natural rubber, neoprene rubber, chloroprene rubber, silicone rubber, Hypalon and other synthetic rubbers, or PCV resin, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) resin, acrylic resin, silicone resin, urethane resin, polyester resin, and other synthetic resins may be used depending on the required performance. In this case, it is further preferable if these resins are made nonflammable.

With respect to the manner in which the fluororesin film is adhered, it is preferable that a layer be formed, instead of the resin's being contained throughout the glass base fabric. As for the relationship between the fluororesin film and the base

fabric, from the viewpoint of hardness, flexibility, and ease of handling, it is preferable for the melted resin of the fluororesin to enter and adhere to the surface of the base fabric but not to permeate the entire base fabric. However, it does not pose a problem if the resin permeates the entire base fabric. /272 The thickness of the fluororesin film adhered to the nonflammable base fabric is preferably 5 to 2000 μm , better yet, 10 to 1500 μm .

The sheet of the present invention may be prepared into the shape of a tape, or the sheet may be cut into the shape of a tape. This tape-shaped material can be used, for example, to cover or wrap electrical wires, cables, etc., that are required to have heat resistance or flame resistance.

Working Examples

The present invention is configured and implemented as discussed in the foregoing, and the following explains the present invention in further detail, referring to working examples.

Working Example 1

Glass base fabric:

DE 150 1/2 3.3 S / 55 x 51 Turkish satin

Aerial density: 290 g/m^2

Base fabric strength: warp, 180 kg/3 cm; woof, 167 kg/3 cm was used, and samples were prepared as follows: this base fabric was treated with no adhesive substance (Sample I); 0.5 % by weight of γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane (product name:

A-174, a product of Union Carbide Corporation) was adhered to the base fabric (Sample II); and SC 462, an acrylic adhesive manufactured by Sony Chemical Co., was adhered to one surface of the fabric at a density of 30 g/m² (Sample III). Each of these samples was heated to 330°C, over which P.F.A. (melting point: 310°C) film (thickness: 50 µm) was placed, and they were (heated under pressure to adhere them together,) thereby forming a composite product. The composite products thus obtained had a water-resisting pressure that was well over 1000 mm water column, and they were good products and could withstand use as a nonflammable sheet material. The physical properties of these sheets were measured and found to be as follows.

	Strength (Warp direction: kg/3 cm)	Peeling Strength (kg/3 cm)
Sample I composite product	151.2	3.8
Sample II composite product	154.8	4.2
Sample III composite product	153.0	4.0

As seen in the above table, although the strength decreases somewhat compared to that of the base fabric, this decrease was not substantial enough to pose any problem. Furthermore, there was almost no difference between these samples, and, regarding the adhesion strength, there was no noticeable difference in the effects obtained by the different adhesive substances.

Working Example 2

Over each of the three samples (Samples I, II, and III) used in Working Example 1, which had been heated to 330°C or 260°C,

P.V.D.F. film (melting point: 180°C) having a thickness of 1.0 mm was placed and heated and pressed to adhere it to the sample, thus forming a composite product. The obtained products had a water-resisting pressure of 1000 mm water column or higher, indicating that it could withstand use as a nonflammable sheet material, but, to be certain, their properties were measured and found to be as shown in the following table. /273

Adhesion temperature (conditions)	330°C (Condition I)			260°C (Condition II)		
Sample used	I	II	III	I	II	III
Strength (warp direction kg/3 cm)	152.1	155.7	153.9	179.8	181.2	180.4
Peeling strength (kg/3 cm)	4.0	4.2	4.2	6.4	7.8	7.2
Adhesion durability	After crumpling with hand 1000 times, film started to separate somewhat.	The same as at left	The same as at left	No problem after crumpling with hand 1000 times	The same as at left	The same as at left

As is evident from the above table, strength was retained better with the 260°C process than the 330°C process. Adhesion durability with a 260°C process was considerably better than that of the 330°C process, and the effect of the adhesive substances was not recognizable with the 330°C process. However, they exhibited apparent effects with the 260° process, and it can be seen that Condition II can yield better durability when higher performance is required.

Working Example 3

Products were prepared by adhering P.V.D.F. film on one surface of Samples I, II, and III prepared in Working Example 1 according to the same procedures as in Working Example 2. Sample III' was prepared by applying an adhesive also to the other surface of Sample III in the same manner as in Working Example 1, and P.V.D.F. film was adhered to both surfaces of Sample I, II, and III' according to the same procedures as in Working Example 2, thereby preparing products. In these cases, all the samples could be put to practical use as nonflammable sheet materials without doubt, but, compared to the products having the film only on one surface, the products having films adhered on both surfaces exhibited substantial improvement in various physical properties, such as the pricking feeling caused by glass fibers, breakage, wear, stain resistance, weather resistance, etc. Thus, they were better sheet materials. In addition, products having PVC and silicone resin on one surface were also prepared, and they all exhibited further improved physical properties, including good flexibility and the like.

Effects of the Invention

The present invention has the aforesaid configuration, and it provides a nonflammable sheet that makes the most of weather resistance, stain resistance, and flame resistance that a fluororesin has. With respect to the manufacturing of this kind of sheet, unlike the prior P.T.F.E. coating method, the present invention does not cause any pollution with cracked gas or does

not have a production efficiency problem from the viewpoint of processing speed. The present invention does not have the problems of running, cracking, and bubbling of the processing agents, thereby yielding a homogeneous film; thus, more desirable nonflammable sheet can be obtained readily. Furthermore, by selecting the processing condition, further desirable durable sheet material can be obtained. If a careful selection is made with respect to the layered structure, almost perfect nonflammable sheet material can be obtained, and the sheet of the present invention holds an extremely high value for practical application.